

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114901

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08J 3/16
C08L101/16

(21)Application number : 11-300982

(71)Applicant : TECHNOLOGY RESOURCES
INCORPORATED KK

(22)Date of filing : 22.10.1999

(72)Inventor : SUGANO GEN

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SPHERICAL COMPOSITE POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polymeric spherical composite powder having a filler that improves mechanical, electrical and thermal properties on the surface or inside of the composite powder.

SOLUTION: The method of manufacturing a spherical composite powder comprises a step of heating and mixing a thermoplastic resin composition substantially consisting of a thermoplastic resin and at least one kind of fillers together with a dispersing medium that does not compatibilize with the composition at a temperature of the melting point of the composition or higher to disperse the mixture to a state of fine particles, and a step of cooling the fine particles obtained to a temperature of at most the melting point of the composition to obtain fine substantially spherical bodies having a mean particle diameter of 0.01-1,000 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) The thermoplastics constituent which becomes substantial from thermoplastics and at least one sort of bulking agents Heat and mix to the temperature more than the melting point of this constituent with a dispersion medium without this constituent and compatibility, and the particle of the process (1) distributed to a particle and the thermoplastics constituent (2) Obtained is cooled to the temperature below that melting point. abbreviation whose mean particle diameter is about 0.01 micrometers or more about 1,000 micrometers or less — the manufacture approach of the spherical composite powder object characterized by including the process (2) used as a spherical composite powder object.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the spherical composite powder object of a thermoplastics constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, synthetic macromolecule, especially a thermoplastics independent spherical particle are manufactured by emulsion polymerization etc. Moreover, the composite powder object which covered the layer which contains various detailed fine particles on the front face of the spherical particle of thermoplastics is also well-known. For example, the charge of makeup which coated the metallic-oxide particle and/or the metal hydroxide particle in mechanochemical on spherical resin powder (JP,8-59433,A), The endocyst mold composite powder object which made various particles including a pigment contain inside a particle, For example, there is application public presentation about endocyst mold composite powder objects, such as a composite particle (JP,9-30935,A) which distributed titanium oxide and zinc-oxide pulverized coal inside resin fine particles, and a composite particle (JP,10-231232,A) which distributed the color pigment inside resin fine particles. However, the manufacture approach of a spherical composite powder object of the combination of thermoplastics and a bulking agent being limited and having desired particle diameter is not yet established, either. The thermoplastics constituent which combined thermoplastics and an additive freely is chosen, and, moreover, the manufacture approach used as a composite powder object with the particle diameter of a request of this constituent is desired strongly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is mechanical, electric, magnetic, optical, or offering the manufacture approach of a spherical composite powder object of having the organic bulking agent which improves a thermal property, inorganic bulking agents, or such mixture on the interior or a front face. This invention tends to offer the approach of manufacturing the spherical composite powder object of the thermoplastics with which the bulking agent which covers ultraviolet rays, a visible ray, infrared radiation, line of magnetic force, an electron ray, a radiation, etc. was distributed inside simple. The still more detailed technical problem of this invention will become clear from the following detailed explanation.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Many above-mentioned technical problems of this invention were solved by the following approaches. The thermoplastics constituent which becomes substantial with namely, a dispersion medium without this constituent and compatibility from term 1 (1) thermoplastics and at least one sort of bulking agents Heat and mix to the temperature more than the melting point of this constituent, and the particle of the process (1) distributed to a particle and the thermoplastics constituent (2) Obtained is cooled to the temperature below that melting point. abbreviation mean particle diameter is about 0.01 micrometers or more, and is [abbreviation] about 1,000 micrometers or less — the manufacture approach of the spherical composite powder object characterized by including the process (2) made into a spherical microsphere. Moreover, the desirable embodiments of this invention are enumerated below.

The manufacture approach of term 1 publication of mixing at least one sort of bulking agents with term 2 thermoplastics, and carrying out the process which forms the thermoplastics constituent which becomes substantial, and the process which distributes this thermoplastics constituent to a particle from both to coincidence.

The manufacture approach of the term 1 publication including the last process which precedes with term 3 process (1), mixes thermoplastics and at least one sort of bulking agents, and obtains a thermoplastics constituent.

a term 4 — the manufacture approach given in the term 1 thru/or term 3 any 1 term which uses beforehand the thermoplastics ground mechanically or its constituent for a suitable grain size.

The manufacture approach given in the term 4 whose term 5 average grain size is about 1mm or more 10mm or less.

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 5 any 1 term heated to the temperature more than the melting point after mixing beforehand well term 6 thermoplasticity presentation resin or its constituent, and two or more dispersion-medium mixture that contains a solid component in ordinary temperature (25 degrees C).

a term 7 — the manufacture approach given in the term 1 thru/or term 6 any 1 term at least one sort of whose bulking agents are an inorganic bulking agent, organic bulking agents, or two or more sorts of such mixture.

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 7 any 1 term whose melting point of term 8 thermoplastics is 30 degrees C or more 300 degrees C or less.

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 8 any 1 term which heats at 10 degrees C thru/or temperature high 200 degrees C from the term 9 melting point, and is mixed.

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 9 any 1 term chosen from the group which term 10 thermoplastics becomes from polyethylene, polystyrene, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, Teflon, and ethylene and a vinyl acetate copolymer (EVA).

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 10 any 1 term whose term 11 dispersion medium is a poor solvent (precipitant) to a thermoplastics constituent in the range of a room temperature thru/or the heating temperature of a process (1).

After cooling this resin constituent and mixture with a dispersion medium below to the melting point of this constituent following term 12 process (2), to (3) this resin constituent, are a poor solvent and this mixture is mixed with the expansion solvent which is a good solvent to a dispersion medium. the process (3) which makes this composite powder object suspension, and (4) — the manufacture approach given in the term 1 thru/or term 11 any 1 term which carries out the process (4) which separates the spherical composite powder object made into the purpose from this suspension.

The manufacture approach given in the term 1 thru/or term 12 any 1 term term 13 mean particle diameter is 1 micrometers or more, and is [term] 100 micrometers or less.

[0005] This invention is explained below at a detail. The thermoplastics of this invention is resin which has plasticity with heating, and when forming compound spherical fine particles, it serves as a binder holding a bulking agent. Much synthetic macromolecule corresponds to thermoplastics. A desirable example by this invention Polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, polystyrene, and polyamides Especially Various nylon, for example, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 46, and polyester For example, polyethylene tele FUTATO, a polycarbonate, a polymethyl methacrylate, Polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyvinyl acetate, Polyacetal, polysulfone, polystyrene, a methyl-acrylate methyl-methacrylate copolymer, An acrylonitrile styrene copolymer, ethylene and a vinyl acetate copolymer (EVA), They are addition polymers, such as an ethylene acrylic-acid copolymer, an ethylene propylene copolymer, ABS plastics (acrylonitrile butadiene styrene copolymer), and a thermoplastic elastic body, for example, styrene butadiene block polymer etc.

[0006] Thermoplastics may be mixture, two or more sorts of thermoplastics, congener or thermoplastics of a different kind. When the component of thermoplastics mixture (polymer blend) of a different kind is immiscible, it is desirable to make distribution of a bi-phase improve using a compatibilizer. Furthermore, the so-called polymer alloy which *****ed) the mixed state preferably can be used for this invention. Thermal-resistance, tough nature, and granulation nature is improvable using a polymer alloy. As an example of a polymer alloy, polyphenylene oxide (PPO)/polystyrene (PS), Polybenzimidazole (PBI)/polyimide (PI), PPO/ABS, ABS/polycarbonate (PC), polybutylene terephthalate (PBT)/PC, PET/PC, PBT/PET, PBI/PI, nylon / denaturation polyolefine, PBT /denaturation polyolefine, nylon /PPO, ABS/nylon, ABS/PBT, nylon/PPO, nylon/ABS, and nylon/PC can be mentioned, and other examples are indicated by the edited by Society of Polymer Science, Japan, the tip polymeric-materials series 3 "a high performance polymer alloy", etc. (Heisei 3, Maruzen).

[0007] The bulking agent of this invention has mechanical, electric, magnetic, optical, or the property in which a thermal property can be improved, is mixture, at least one sort of organic bulking agents, inorganic bulking agents, and these two sorts or more of bulking agents, congener or a bulking agent of a different kind, and is a component in which thermoplastics and mixing are possible. The absorbent of the matter absorbed thru/or scattered about in ultraviolet rays, a pigment, a color, an infrared absorption agent, an electromagnetic wave, or a radiation etc. is contained in the bulking agent of this invention. When the example of the bulking agent of this invention is given, they are titanium oxide (titanium white), a zinc oxide, ferrous oxide (red ocher, Synthetic

Ochre, iron black, ultrafine particle ferrous oxide), a lead oxide, an aluminum hydroxide, an aluminum hydroxide, a zirconium dioxide, titanium nitride, zirconium nitride, a selenium dioxide, silicon carbide, silicon nitride, boron carbide, boron nitride, ulmin acid strontium, etc. this invention — setting — the need — responding — a function — differing — or the two or more same different bulking agents can be used together. Although it is desirable to make it contain inside the spherical particle of thermoplastics as for a bulking agent, you may make it cover a particle front face. Moreover, surface treatment is beforehand performed to the bulking agent, and it is good even if easy in the endocyst to thermoplastics, or covering. In the process distributed to a particle, the endocyst to the thermoplastics of a bulking agent and covering can also be performed. With "it consists of thermoplastics and a bulking agent substantially", other components are 10 or less % of the weight preferably 20 or less % of the weight, and it means that the property of a bulking agent is not checked. Although there is especially no limit if this constituent is distributed and corned at all by the loadings to the whole thermoplastics constituent of a bulking agent at a particle, generally it is 20 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more 50 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more 90 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more still more preferably preferably.

[0008] In the distributed process of the aforementioned process (1), the dispersion medium of this invention forms the continuous phase for making a particle distribute a thermoplastics constituent, and does not have thermoplastics and compatibility. If it does not have compatibility, in heating temperature, it will say not having 1% of the weight or more of solubility. A dispersion medium does not have compatibility to thermoplastics preferably, but it is desirable that it is a poor solvent preferably. Here, a poor solvent will mean a solvent with which the solubility of the thermoplastics decreases, if it adds in the thermoplastics solution in predetermined temperature. You may be the mixture of two or more dispersion media, and the dispersion medium of this invention is crossed to the range of the heating temperature of a process (1) from a room temperature to a thermoplastics constituent, and it is desirable that it is a poor solvent. To a thermoplastics constituent, the dispersion medium of this invention is capacity and is used five or less 0.5 or more times.

[0009] The desirable examples of the dispersion medium of this invention are polyalkylene oxide, for example, polyethylene oxide, a polyethylene glycol, polyvinyl alcohol and its derivatives (acetalization object etc.), polybutene, a wax, natural rubber, synthetic rubber, for example, polybutadiene, styrene butadiene rubber, petroleum resin, etc., and are independent about these, or can be combined and used. The thing of different polymerization degree is marketed, and by combining these components suitably, polyalkylene oxide can be adjusted so that a dispersion medium may have desired viscoelasticity in the distributed temperature of a process (1).

[0010] this invention — setting — the melting point of a thermoplastics constituent — a differential scanning calorimetry (DSC) — the melting point measured by law is said. The melting point of the thermoplastics constituent which becomes substantial can be approximated with the melting point of thermoplastics from thermoplastics and an inorganic bulking agent. The melting point of various thermoplastics is indicated by the engineering data of handbooks and a manufacture manufacturer etc. (for example, the volume practical use plastics lexicon and on ingredient, enlargement and revision, 320 pages, Table 1-4 (1993, industrial Investigation Committees issue)). For example, the melting point of Nylon 12 is about 180 degrees C. As for the melting point of thermoplastics, in this invention, it is desirable that it is [30 degrees-C or more] 300 degrees C or less. The temperature of the particle distribution process of a process (1) is heated to 10 degrees C thru/or temperature high 200 degrees C, and is preferably heated to 20 degrees C thru/or temperature high 150 degrees C, and mixing is more desirable than the melting point of the thermoplastics to be used. If heating temperature is too low, a thermoplastics constituent will tend to become fibrous [which was distributed by the particle, was hard and twined]. If heating temperature is too high, since a pyrolysis etc. happens, it is not desirable.

[0011] In the manufacture approach of this invention, especially the approach and equipment for distributing a resin constituent in a dispersion medium in a process (1) at a particle are not limited. For example, a roll, a Banbury mixer, a kneader, a single screw extruder, a biaxial extruder, etc. can distribute. By the granulation approach of this invention, it thinks and to determine grain size is considered by wet agitation granulation by balance of the shearing force by churning which is a group, then force in which a particle is divided, and the viscoelasticity of a constituent and boundary tension which are force of holding a particle. In order to acquire uniform grain-size distribution, it is desirable to make the viscoelasticity of the shearing force by churning and a constituent into homogeneity, and, for that, it is desirable to make the temperature distribution inside that disperser into homogeneity, using the disperser of closed mold.

[0012] In this invention, after cooling a thermoplastics constituent and the mixture of a dispersion medium below to the melting point, this mixture is mixed with the expansion solvent which is a poor solvent of this constituent and is a good solvent of a dispersion medium after a process (2), and it is good for it also as suspension of a composite powder object. In this case, after cooling this mixture, a crusher etc. grinds,

pelletizing by the pelletizer or fabricating with an extruder, a roll, etc. in the shape of a sheet, it may be immersed into an expansion solvent.

[0013] As an expansion solvent, water, organic solvents, and such mixture can be used. As a dispersion medium, if polyalkylene oxide is used, water can be used as an expansion solvent. The spherical composite powder object made into the purpose is separable from the suspension of a composite powder object combining centrifugal separation, filtration, or these approaches. If needed, the separated composite powder object is used, after drying. Moreover, the succeeding suitable matter performs surface treatment on an endocyst mold composite powder object, and it is good for it also as endocyst and a covering form composite powder object. The approach of covering a metallic oxide (oxides, such as iron, zinc, aluminum, a zirconium, a cerium, and cobalt) in mechanochemical to an endocyst mold composite powder body surface is also employable, using wet-grinding equipment as the approach of surface treatment (JP,8-59433,A).

[0014] according to the manufacture approach of this invention — mean particle diameter — about 0.01 micrometers or more — it is — the abbreviation for about 1,000 micrometers or less — a spherical particle (only henceforth a "spherical particle") can be obtained. here — " — as for abbreviation spherical", the ratio of rectangular cross 3 shaft of a particle says two or less thing. abbreviation — it cannot be overemphasized that a true ball-like particle is included in a spherical particle. In about 0.01 micrometers or more, it says that several [0.01-micrometer / 1] is included. In about 1,000 micrometers or less, it means containing to a thing with a particle diameter of several mm. Preferably, it is 0.01 micrometers or more and is 1,000 micrometers or less in mean particle diameter. Especially, mean particle diameter is 1 micrometers or more, and a particle 100 micrometers or less is preferably used for many applications. Moreover, particle diameter can be measured with an electron microscope, an optical microscope, etc. The mean particle diameter of this invention means the number average of the diameter of a particle.

[0015] The spherical composite powder object of this invention can be used for the support for a cosmetics additive, lubricant, a minute spacer, and biochemistry, the toner for copying machines, a magnetic fluid, an electroviscous fluid, conductive paste, electrostatic and an antistatic agent, an electromagnetic-shielding agent, a radiation shielding agent, a plastics magnet, a piezo electric crystal, a pyroelectric material, a dielectric, a photocatalyst, the magnetic fine particles for a cancer warm temperature therapy, the charge of a reflector, a CMP (Chemical Mechanical Polishing) slurry, etc.

[0016] Generally a with a 3-micrometer or more mean particle diameter [15-micrometer mean particle diameter] thing is preferably used for cosmetics combination. The spherical particle of synthetic macromolecule has the rolling effectiveness, and the mileage of cosmetics is good and gives the feel which carried out dry one. Moreover, since press nature improves in combination for a press product, workability improves and it is effective in prevention of a crack. A spherical composite particle can add the function which a bulking agent has, maintaining these properties. The spherical composite particle which connotes titanium oxide or a zinc oxide serves as a compounding agent for ultraviolet-rays prevention. In addition, as an object for cosmetics combination, the fine particles used for cosmetics from the former, oils, a surfactant, an ultraviolet ray absorbent, a ** agent, a germicide, antiseptics, an antioxidant, perfume, and coloring matter can be blended with coincidence.

[0017] specific gravity — one or less line — a compound with the large atomic number can be blended with synthetic macromolecule, and the composite powder object made into the same specific gravity as water can be used as electric shielding media, such as a neutron beam, all over a reactor. In this case, it is also desirable to copolymerize ionic dissociation radicals, such as an acrylic acid, in synthetic macromolecule, and to prevent a meeting of a particle.

[0018] The composite powder object which connotes an aluminum hydroxide or an aluminium powder object is effective in electric shielding of an electromagnetic wave and static electricity.

[0019] In this invention, an example with desirable elements, such as thermoplastics, a bulking agent, a dispersion medium, and an expansion solvent, or the mode which combined two or more [of arbitration] from the desirable range of process conditions is a still more desirable embodiment. Although the example of this invention is given to below, this invention is not restricted to this.

[0020]

[Example] After mixing well the amide 1640(Nylon 12) 1kg and 30g of titanium oxide by example 1 Daicel Chemical Industries, Ltd. with the polyethylene glycol P200000 by Sanyo Chemical Industries, Ltd., and 1.3kg, in the pressure kneader of a biaxial mold, it mixed heating at 230 degrees C at homogeneity, and distributed to the particle of titanium oxide endocyst nylon. After cooling the obtained mixture at about 150 degrees C, it mixed with 20l. of water which is a dispersion medium, and considered as the suspension of a titanium oxide endocyst nylon composite powder object. after separating the composite powder object made into the purpose with a centrifuge method and a filtration process, stoving was carried out and the titanium oxide whose mean particle

diameter is 6 micrometers was connoted — the true ball-like nylon composite powder object was acquired mostly.

[0021] example 2 example 1 — setting — Sanyo Chemical Industries, Ltd. — it changed to the polyethylene glycol P200000 of make, and titanium oxide was completely similarly connoted except using the polyethylene oxide R150 made from Akinari Chemical industry — the true ball-like nylon composite powder object was acquired mostly.

[0022] in example 4 example 1, it changed to the die amide 1640 by Daicel Chemical Industries, Ltd., and nylon 6 M1041LD (nylon 6) of Toray Industries, Inc. was used, and it changed to 30g of titanium oxide, carried out similarly except using a red ocher pigment (Fe 2O3) submicron [by the pure chemistry company], and the red ocher whose mean diameter is 10 micrometers was connoted — the true ball-like nylon composite powder object was acquired mostly.

[0023] in example 5 example 1, it changed to the die amide 1640 by Daicel Chemical Industries, Ltd., and EVA resin URUTORASEN of TOSOH CORP. was used, and it changed to 30g of titanium oxide, carried out similarly except using a submicron red ocher pigment (F2O3), and the red ocher whose mean diameter is about 50 micrometers was connoted — the true ball-like EVA composite powder object was acquired mostly.

[0024] Except using the polyvinyl chloride (PVC) containing the stabilizer of 61% of examples instead of the die amide 1640 (Nylon 12), and changing to the pressure kneader of a biaxial mold and using a continuous system extruder, it was able to carry out like the example 1 and the PVC composite powder object which connoted titanium oxide was able to be manufactured to continuous system.

[0025] instead of 30g of example 7 titanium oxide, except using 100g of ulmin acid strontium powder by Nemoto & Co., Ltd., it carried out completely like the example 1 and ulmin acid strontium was connoted — the true ball-like nylon composite powder object was acquired mostly.

In example 8 example 1, it has carried out similarly using the die amide 2140 or die amide E62MS3 instead of using the die amide 1640. In example 9 example 1, it changed to the polyethylene glycol P20000, and has carried out similarly using P11000 or P6000.

[0026]

[Effect of the Invention] By the manufacture approach of this invention, it has desired particle diameter and the composite powder object of the uniform thermoplastics of particle size distribution can be acquired easily. The spherical composite powder object which connotes a titanium white to nylon can be blended with cosmetics as a slipping agent with the ultraviolet absorption effectiveness. The nylon spherical fine particles which connote red ocher can be blended with cosmetics. Since the synthetic-resin composite powder object which connotes the so-called light storage agents, such as ulmin acid strontium, is excited by ultraviolet rays in the daytime and emits the light at night, it can be used for a traffic sign painted on the road, a guard rail, etc. This invention can be used for the manufacture approach of the spherical composite powder object of the thermoplastics which supports an enzyme again.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114901

(P2001-114901A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 J 3/16		C 0 8 J 3/16	4 F 0 7 0
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-300982

(22)出願日 平成11年10月22日(1999. 10. 22)

(71)出願人 000133836

株式会社テクノロジー・リソース・イン

コーポレーテッド

東京都中央区月島2-2-10

(72)発明者 菅野 弦

鎌倉市笛田860番地11

(74)代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状複合粉体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 機械的、電気的、又は熱的性質を改良する充填剤を内部又は表面に有するポリマー球状複合粉体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂及び少なくとも1種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物をこの組成物と相溶性のない分散媒と共に、この組成物の融点以上の温度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程、及び、得られた微粒をその融点以下の温度に冷却して平均粒径が0.01-1,000 μ mの略球状の微小球体とする工程を含むことを特徴とする、球状複合粉体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)熱可塑性樹脂及び少なくとも1種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を、この組成物と相溶性のない分散媒と共にこの組成物の融点以上の温度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程

(1)、及び(2)得られた熱可塑性樹脂組成物の微粒子をその融点以下の温度に冷却して、平均粒径が約0.01 μ m以上約1,000 μ m以下である、略球状の複合粉体とする工程(2)、を含むことを特徴とする球状複合粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物の球状複合粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、合成高分子、特に熱可塑性樹脂単独の球状粒子は、エマルジョン重合等により製造されている。又、熱可塑性樹脂の球状粒子の表面に種々の微細粉体を含有する層を被覆した複合粉体も公知であり、例えば、球状樹脂パウダー上に金属酸化物微粒子および/または金属水酸化物微粒子をメカノケミカル的にコーティングした化粧料(特開平8-59433)、顔料をはじめとする各種微粒子を粒子内部に含有させた内包型複合粉体、例えば、樹脂粉体内部に酸化チタンや酸化亜鉛微粉体を分散させた複合粒子(特開平9-30935)、樹脂粉体内部に着色顔料を分散させた複合粒子(特開平10-231232)等の内包型複合粉体に関する出願公開がある。しかしながら、熱可塑性樹脂と充填剤の組合せは限定されており、又所望の粒子径を有する球状複合粉体の製造方法も未だ確立されていない。熱可塑性樹脂と添加剤とを自由に組み合わせた熱可塑性樹脂組成物を選択し、しかも、この組成物を所望の粒子径を有した複合粉体とする製造方法が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、機械的、電気的、磁氣的、光学的、又は熱的性質を改良する、有機充填剤、無機充填剤又はこれらの混合物を内部又は表面に有する球状複合粉体の製造方法を提供することである。本発明は、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、磁力線、電子線、放射線等を遮へいする充填剤が内部に分散された熱可塑性樹脂の球状複合粉体を簡便に製造する方法を提供しようとするものである。本発明の更に詳細な課題は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記諸課題は、以下の方法により解決された。すなわち、

項1)(1)熱可塑性樹脂及び少なくとも1種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を、この組成物と相溶性のない分散媒と共に、この組成物の融点以上の温

度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程(1)、及び(2)得られた熱可塑性樹脂組成物の微粒子をその融点以下の温度に冷却して、平均粒径が約0.01 μ m以上であって約1,000 μ m以下である、略球状の微小球体とする工程(2)、を含むことを特徴とする球状複合粉体の製造方法。また、本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

項2)熱可塑性樹脂と少なくとも1種の充填剤を混合して両者から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を形成する工程とこの熱可塑性樹脂組成物を微粒子に分散する工程とを同時に実施する項1)記載の製造方法。

項3)工程(1)に先行して、熱可塑性樹脂と少なくとも1種の充填剤とを混合して熱可塑性樹脂組成物を得る前工程を含む項1)記載の製造方法。

項4)あらかじめ適当な粒度に機械的に粉碎した熱可塑性樹脂又はその組成物を使用する項1)ないし項3)いずれか1項に記載の製造方法。

項5)平均粒度が約1mm以上10mm以下である項4)に記載の製造方法。

項6)熱可塑性樹脂組成物又はその組成物と、常温(25℃)で固体の成分を含む2以上の分散媒混合物とをあらかじめ良く混合した後に、融点以上の温度に加熱する項1)ないし項5)いずれか1項に記載の製造方法。

項7)少なくとも1種の充填剤が無機充填剤、有機充填剤、又はこれらの2種以上の混合物である項1)ないし項6)いずれか1項に記載の製造方法。

項8)熱可塑性樹脂の融点が30℃以上300℃以下である項1)ないし項7)いずれか1項に記載の製造方法。

項9)融点より10℃ないし200℃高い温度で加熱し、混合する項1)ないし項8)いずれか1項に記載の製造方法。

項10)熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、テフロン、エチレン・酢酸ビニルコポリマー(EVA)よりなる群より選ばれた、項1)ないし項9)いずれか1項に記載の製造方法。

項11)分散媒が、室温ないし工程(1)の加熱温度の範囲において、熱可塑性樹脂組成物に対して、貧溶媒(沈殿剤)である項1)ないし項10)いずれか1項に記載の製造方法。

項12)工程(2)に続いて、該樹脂組成物および分散媒との混合物を、この組成物の融点以下に冷却した後に、(3)該樹脂組成物に対して貧溶媒であって、分散媒に対して良溶媒である展開溶媒とこの混合物を混合して、該複合粉体を懸濁液とする工程(3)、および(4)この懸濁液から目的とする球状複合粉体を分離する工程(4)、を実施する、項1)ないし項11)いずれか1項に記載の製造方法。

項13)平均粒径が1 μ m以上であって100 μ m以下

である。項1)ないし項12)いずれか1項に記載の製造方法。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂は、加熱により可塑性を有する樹脂であり、複合球状粉体を形成する上で、充填剤を保持するバインダーとなる。熱可塑性樹脂には、多くの合成高分子が該当し、本発明で好ましい例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド類、特に各種ナイロン、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリスチレン、アクリル酸メチル・メタクリル酸メチルコポリマー、アクリロニトリル・スチレンコポリマー、エチレン・酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エチレン・アクリル酸コポリマー、エチレン・プロピレンコポリマー、ABS樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー)、熱可塑性弾性体、例えばスチレン・ブタジエンブロックポリマー等の付加重合体である。

【0006】熱可塑性樹脂は、2種以上の、同種又は異種の、熱可塑性樹脂の混合物であっても良い。異種の熱可塑性樹脂混合物(ポリマーブレンド)の成分が非相溶である場合には、相溶化剤を用いて両相の分散を良好化させることが好ましい。更に好ましくは混合状態を制御したいいわゆるポリマーアロイを本発明に用いることができる。ポリマーアロイを用いて、耐熱性、強靱性、造粒性を改良することができる。ポリマーアロイの例としては、ポリフェニレンオキサイド(PPO)/ポリスチレン(PS)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)/ポリイミド(PI)、PPO/ABS、ABS/ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)/PC、PET/PC、PBT/PET、PBI/PI、ナイロン/変性ポリオレフィン、PBT/変性ポリオレフィン、ナイロン/PPO、ABS/ナイロン、ABS/PBT、ナイロン/PPO、ナイロン/ABS、ナイロン/PCを挙げることができ、その他の具体例は、高分子学会編、先端高分子材料シリーズ3「高性能ポリマーアロイ」、(平成3年、丸善)等に記載されている。

【0007】本発明の充填剤は、機械的、電気的、磁氣的、光学的、又は熱的性質を改良しうる性質を有し、少なくとも1種の有機充填剤、無機充填剤、及びこれらの2種以上の、同種又は異種の、充填剤の混合物であり、熱可塑性樹脂と混合可能な成分である。本発明の充填剤には、紫外線を吸収ないし散乱する物質、顔料、染料、赤外線吸収剤、電磁波ないし放射線の吸収剤等が含まれる。本発明の充填剤の例を挙げると、酸化チタン(チタ

ンホワイト)、酸化亜鉛、酸化鉄(ベンガラ、黄色酸化鉄、鉄黒、超微粒子酸化鉄)、酸化鉛、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウム、酸化セレン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、アルミン酸ストロンチウム、等である。本発明において、必要に応じて、機能の異なる又は同一の、2以上の異なった充填剤を併用することができる。充填剤は熱可塑性樹脂の球状粒子内部に含有させることが好ましいが、粒子表面を被覆するようにしても良い。又、充填剤に予め表面処理を行っておき、熱可塑性樹脂への内包や被覆を容易にしても良い。微粒子に分散する工程において、充填剤の熱可塑性樹脂への内包や被覆を行うこともできる。「実質的に熱可塑性樹脂及び充填剤からなる」とは、その他の成分が20重量%以下、好ましくは10重量%以下であって、充填剤の特性が阻害されないことを意味する。充填剤の熱可塑性樹脂組成物全体に対する配合量にはこの組成物が微粒子に分散され造粒される以上特に制限はないが、一般的には、0.1重量%以上90重量%以下、好ましくは0.1重量%以上50重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以上20重量%以下である。

【0008】本発明の分散媒は、前記の工程(1)の分散工程において、熱可塑性樹脂組成物を微粒子に分散させるための連続相を形成し、熱可塑性樹脂と相溶性を有しない。相溶性を有しないとは、加熱温度において、1重量%以上の溶解度を有しないことをいう。分散媒は、好ましくは熱可塑性樹脂に対して、相溶性を有さず、好ましくは貧溶剤であることが望ましい。ここで、貧溶媒とは、所定温度における熱可塑性樹脂溶液に添加するとその熱可塑性樹脂の溶解度が減少するような溶媒をいう。本発明の分散媒は、2以上の分散媒の混合物であっても良く、熱可塑性樹脂組成物に対して、室温から工程(1)の加熱温度の範囲にわたり、貧溶媒であることが望ましい。本発明の分散媒は、熱可塑性樹脂組成物に対して、容量で、0.5倍以上5以下使用される。

【0009】本発明の分散媒の好ましい例は、ポリアルキレンオキサイド類、例えばポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及びその誘導体(アセタール化体等)、ポリブテン、ワックス、天然ゴム、合成ゴム、例えばポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、石油樹脂等であり、これらを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。ポリアルキレンオキサイド類は、異なった重合度のものが市販されており、これらの成分を適宜組み合わせることにより、工程(1)の分散温度において分散媒が所望の粘弾性を有するように調節することができる。

【0010】本発明において、熱可塑性樹脂組成物の融点は、示差走査熱量測定(DSC)法により測定した融点をいう。熱可塑性樹脂及び無機充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物の融点は、熱可塑性樹脂の融点で

10

20

30

40

50

近似することができる。種々の熱可塑性樹脂の融点は、ハンドブック類、製造メーカーの技術資料等に記載されている（例えば、実用プラスチック辞典、材料編、増補改訂、320ページ、表1-4（1993年、産業調査会発行）。例えば、ナイロン12の融点は、約180℃である。本発明において、熱可塑性樹脂の融点は30℃以上300℃以下であることが好ましい。工程（1）の微粒子分散工程の温度は、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも、10℃ないし200℃高い温度に加熱し、好ましくは20℃ないし150℃高い温度に加熱し、混合することが好ましい。加熱温度が低すぎると、熱可塑性樹脂組成物は微粒子に分散されにくく、絡まった繊維状になりやすい。加熱温度が高すぎると、熱分解等が起こるために好ましくない。

【0011】本発明の製造方法において、工程（1）において樹脂組成物を分散媒中に微粒子に分散するための方法・装置は特に限定されない。例えば、ロール、パンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等によって分散することができる。本発明の造粒方法では、湿式攪拌造粒に属すると考えられ、微粒子を分裂する力である、攪拌による剪断力と、微粒子を保持する力である、組成物の粘弾性及び界面張力とのバランスにより、粒子サイズが決定され则认为られる。均一な粒子サイズ分布を得るためには、攪拌による剪断力と組成物の粘弾性を均一にすることが好ましく、このためには、密閉型の分散機を用いて、かつその分散機内部の温度分布を均一にすることが好ましい。

【0012】本発明において、工程（2）の後に、熱可塑性樹脂組成物と分散媒の混合物を、融点以下に冷却した後、該組成物の貧溶媒でかつ分散媒の良溶媒である展開溶媒とこの混合物を混合して、複合粉体の懸濁液としても良い。この場合、該混合物を冷却した後、クラッシャー等で粉碎したり、ペレタイザーでペレット化したり、押出機、ロール等でシート状に成形してから展開溶媒中に浸漬してもよい。

【0013】展開溶媒としては、水、有機溶媒及びこれらの混合物を用いることができる。分散媒として、ポリアルキレンオキシド類を用いると、水を展開溶媒として使用することができる。複合粉体の懸濁液から目的とする球状複合粉体を、遠心分離、濾過、又はこれらの方法を組み合わせて分離することができる。分離した複合粉体は、必要に応じて、乾燥してから使用する。又、内包型複合粉体に、引き続き適当な物質で表面処理を行い、内包・被覆型複合粉体としても良い。表面処理の方法としては、湿式粉碎装置を用いて、内包型複合粉体表面に金属酸化物（鉄、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト等の酸化物）をメカノケミカル的に被覆する方法も採用できる（特開平8-59433）。

【0014】本発明の製造方法によれば、平均粒子径が約0.01μm以上であって約1,000μm以下の略

球状の粒子（以下、単に「球状粒子」ともいう。）を得ることができる。ここで、「略球状」とは、粒子の直交3軸の比が2以下のものをいう。略球状の粒子には、真球状の粒子を含むことはいうまでもない。約0.01μm以上とは、0.01μmの数分の1までを含むことをいう。約1,000μm以下とは、数mmの粒子径のものまでを含むことを意味する。好ましくは、0.01μm以上であって、1,000μm以下の平均粒子径である。中でも平均粒子径が1μm以上であって100μm以下の粒子は、多くの用途に好ましく使用される。又、粒子径は、電子顕微鏡、光学顕微鏡等により測定できる。本発明の平均粒子径とは、粒子の直径の数平均をいう。

【0015】本発明の球状複合粉体は、化粧品添加剤、潤滑剤、微小スプレー、生化学用担体、複写機用トナー、磁性流体、電気粘性流体、導電ペースト、静電・帯電防止剤、電磁遮蔽剤、放射線遮蔽剤、プラスチックマグネット、圧電体、焦電体、誘電体、光触媒、癌温熱治療用磁性粉体、反射材料、CMP（Chemical Mechanical Polishing）スラリー等に使用できる。

【0016】化粧品配合用には、一般に3μm以上15μmの平均粒子径のものが好ましく使用される。合成高分子の球状粒子は、ローリング効果を有し、化粧品の伸びがよく、サラサラした感触を与える。又、プレス製品への配合では、プレス性が向上するため、作業性が向上し、ワレの防止に有効である。球状複合粒子は、これらの特性を維持しつつ、充填剤が有する機能を付加することができる。酸化チタン又は酸化亜鉛を内包する球状複合粒子は、紫外線防止用の配合剤となる。その他、化粧品配合用としては、化粧品に從來から使用されてきた粉体、油剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、粘剤、殺菌剤、防腐剤、酸化防止剤、香料、色素を同時に配合することができる。

【0017】比重が1以下の線状合成高分子に原子番号の大きい化合物を配合して、水と同じ比重にした複合粉体は、原子炉中において中性子線等の遮蔽媒体として使用することができる。この場合に、合成高分子にアクリル酸等のイオン解離基を共重合して、粒子の会合を防止することも好ましい。

【0018】水酸化アルミニウム又はアルミニウム粉体を内包する複合粉体は、電磁波及び静電気の遮蔽に有効である。

【0019】本発明において、熱可塑性樹脂、充填剤、分散媒、展開溶剤、等の要素の好ましい例、又は、工程条件の好ましい範囲から任意の2以上を組み合わせた態様は、更に好ましい実施態様である。以下に本発明の実施例を挙げるが、本発明はこれに限られるものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640(ナイロン12)1Kgと酸化チタン30gとを、三洋化成工業(株)製のポリエチレングリコールP200000、1.3Kgと良く混合した後、2軸型の加圧混練機中で、230℃に均一に加熱しながら混合し、酸化チタン内包ナイロンの微粒子に分散した。得られた混合物を約150℃に冷却した後、分散媒である水20リットルと混合して酸化チタン内包ナイロン複合粉体の懸濁液とした。遠心分離法及び濾過法により目的とする複合粉体を分離した後、加熱乾燥して、平均粒子径が6μmの、酸化チタンを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

【0021】実施例2

実施例1において、三洋化成工業(株)製のポリエチレングリコールP200000に替えて、明成化学工業(株)製のポリエチレンオキサイドR150を使用する以外は全く同様にして、酸化チタンを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

【0022】実施例4

実施例1において、ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640に替えて、東レ(株)のナイロン6M1041LD(ナイロン6)を使用し、又、酸化チタン30gに替えて、純正化学社製サブミクロンのベンガラ顔料(Fe_2O_3)を使用する以外は、同様に実施して、平均粒径が10μmの、ベンガラを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

【0023】実施例5

実施例1において、ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640に替えて、東ソー(株)のEVA樹脂ウルトラセンを使用し、又、酸化チタン30gに替えて、サブミクロンのベンガラ顔料(Fe_2O_3)を使用する以外は、同様に実施して、平均粒径が約50μmの、ベンガラを内包したほぼ真球状のEVA複合粉体を得た。

【0024】実施例6

1%の安定剤を含有したポリ塩化ビニル(PVC)をダイアミド1640(ナイロン12)の替わりに使用し、又、2軸型の加圧混練機に替えて連続式押出機を使用する以外は、実施例1と同様に実施して、酸化チタンを内包したPVC複合粉体を連続的に製造することができた。

【0025】実施例7

酸化チタン30gの替わりに、根本特殊化学(株)製のアルミン酸ストロンチウム粉末100gを用いる以外は、実施例1と全く同様に実施して、アルミン酸ストロンチウムを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

実施例8

実施例1において、ダイアミド1640を用いる替わりに、ダイアミド2140又はダイアミドE62MS3を使用して同様に実施できた。実施例9 実施例1において、ポリエチレングリコールP20000に替えて、P11000又はP6000を使用して同様に実施できた。

【0026】

【発明の効果】本発明の製造方法により、所望の粒子径を有して、粒子径分布の均一な熱可塑性樹脂の複合粉体を容易に得ることができる。チタンホワイトをナイロンに内包する球状複合粉体は、紫外線吸収効果を有した滑り剤として化粧品に配合することができる。ベンガラを内包するナイロン球状粉体等も化粧品に配合できる。アルミン酸ストロンチウム等の、いわゆる蓄光剤を内包する合成樹脂複合粉体は、日中の紫外線で励起され、夜間に可視光を放射するので、道路標示、ガードレール等に用いることができる。本発明は、又、酵素を担持する熱可塑性樹脂の球状複合粉体の製造方法に用いることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA08 AA13 AA15 AA18 AA22
AA24 AA28 AA48 AA50 AA54
AB08 AC13 AC15 AC19 AC73
AC80 AC84 AC94 AE01 AE02
AE22 BA02 BA03 CB03 CB05
DA37 DC05 DC07 FB05
4J002 AC012 AC032 AC082 AE032
BA012 BB031 BB061 BB121
BB172 BC031 BC061 BD041
BD141 BD151 BE022 BF021
BG031 BN151 CB001 CF061
CG001 CH022 CL011 CL031
CN031 DE096 DE106 DE116
DE136 DE146 DE156 DF016
DK006 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.